Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg an der Lahn
(Direktor: Professor Dr. Meerwein)

Über die Einwirkung von Diaryljodoniumhaloiden auf α, β-ungesättigte Carbonylverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von
Werner Scherff
aus Evingsen/Westf.

Druck: Hessischer Verlag Karl Euker, Marburg/Lahn
Marburg 1940

Als Dissertation angenommen am 16. April 1940.

Berichterstatter: Professor Dr. Meerwein.

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juni 1940.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

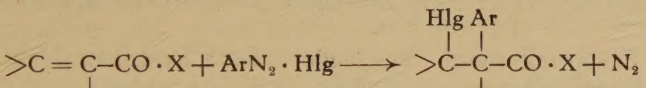
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern.

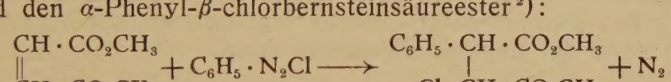
Theoretischer Teil

Vor einiger Zeit haben *H. Meerwein, E. Büchner* und *K. van Emster*[1]) eine neue Reaktion der aromatischen Diazoverbindungen, insbesondere der Diazoniumhaloide beschrieben, welche in der Umsetzung derselben mit α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen besteht. Die Reaktion führt unter quantitativer Abspaltung des Diazostickstoffs je nach der Natur der angewandten α,β-ungesättigten Carbonylverbindung zu verschiedenen Produkten.

In einigen Fällen addieren sich die bei dem Zerfall der Diazoniumverbindung auftretenden Reste: Ar und Halogen, an die Kohlenstoffdoppelbindung, wobei das Halogen an das β-Kohlenstoffatom, die Arylgruppe an das α-Kohlenstoffatom der α,β-ungesättigten Carbonylverbindung herantritt:

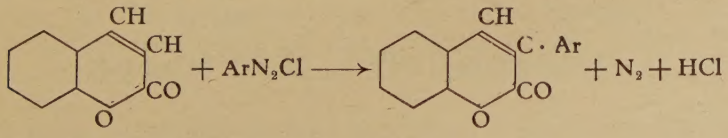


So liefern Malein- und Fumarsäure-ester mit Benzoldiazoniumchlorid den α-Phenyl-β-chlorbernsteinsäureester[2]):



In anderen Fällen wird im Verlaufe der Reaktion zugleich mit dem Stickstoff ein Molekül Halogenwasserstoff abgespalten, wobei das am α-Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoffatom durch die der angewandten Diazoverbindung zugrunde liegende Arylgruppe ersetzt wird.

So liefert das Cumarin mit den verschiedensten Diazoverbindungen α-Arylcumarine:

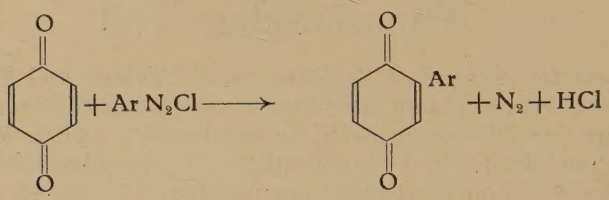


[1]) *H. Meerwein* und *Mitarbeiter*, J. prakt. Chem. (2) *152*, 237 (1939).

[2]) Diese Umsetzung wurde von *F. Pawellek* am hies. Institut durchgeführt.

Zimtsäurenitril ergibt α-Arylzimtsäurenitril, Chinon Mono- und Diarylchinone[3]).

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CN + ArN_2Cl \rightarrow C_6H_5 \cdot CH = C(Ar) \cdot CN + N_2 + HCl.$$



Zimtsäuren und andere α, β-ungesättigte Säuren zeigen insofern ein etwas abweichendes Verhalten, als bei den Umsetzungen mit den Diazoverbindungen außer Stickstoff und Halogenwasserstoff auch die Carboxylgruppe zum größten Teil als CO_2 abgespalten wird, so daß man an Stelle der α-arylierten Zimtsäuren als Hauptprodukte Stilbene erhält:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO_2H + ArN_2Cl \rightarrow C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot Ar + N_2 + HCl + CO_2.$$

Zur Erklärung dieses verschiedenartigen Reaktionsablaufs haben die Verfasser angenommen, daß der erste Schritt bei dieser Reaktion in einem Zerfall des Diazoniumions in Stickstoff und Arylion besteht. Letzteres addiert sich dann unter Ergänzung seines Elektronensextetts an das einsame Elektronenpaar der polaren, allein reaktionsfähigen Form der Kohlenstoffdoppelbindung:

$$>\underset{(+)}{C}-\underset{(-)}{\ddot{C}}<\begin{matrix}H\\CO\cdot X\end{matrix} + Ar^{+} \longrightarrow >\underset{(+)}{C}-\underset{}{\overset{Ar}{\ddot{C}}}<\begin{matrix}H\\CO\cdot X\end{matrix}.$$

Das so entstandene Kation kann sich dann auf dreierlei Weise stabilisieren:

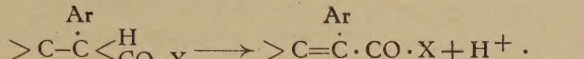
1. Durch Einfangen eines Halogenions, wie dies z. B. bei der Einwirkung der Diazoniumhaloide auf Malein- und Fumarsäureester der Fall ist:

$$>\underset{+}{\overset{Ar}{\dot{C}}}-\dot{C}<\begin{matrix}H\\CO\cdot X\end{matrix} + Hlg^{-} \longrightarrow >\overset{Hlg\ Ar}{\dot{C}}-\dot{C}<\begin{matrix}H\\CO\cdot X\end{matrix}$$

---

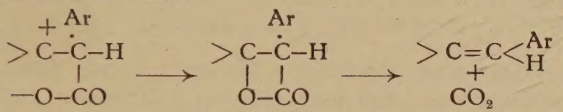
[3]) DRP. 508395.
Kvalnes, J. Amer. chem. Soc. *56*, 2478 (1934).

2. Durch Abstoßung eines Protons und Wiederherstellung der Kohlenstoffdoppelbindung:



In diesem Sinne verläuft z. B. die Einwirkung der Diazoniumhaloide auf Cumarin und Chinon.

3. Bei den α,β-ungesättigten Säuren durch intramolekulare Absättigung mit dem Carboxylatanion unter Bildung instabiler β-Lactone, die sofort weiter in CO_2 und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerfallen:



Diese Auffassung vom Mechanismus der Umsetzung der Diazoniumhaloide mit α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen steht in gewissem Gegensatz zu den Anschauungen, die *Grieve* und *Hey*[4]) in bezug auf die Bildung unsymmetrisch substituierter Diaryle bei der Einwirkung von Diazohydroxyden, Diazooxyden und Nitrosoacylarylamiden auf aromatische Kohlenwasserstoffe entwickelt haben. Auf Grund der Feststellung, daß die bekannten Gesetzmäßigkeiten über den dirigierenden Einfluß der Atomgruppen bei dieser Bildungsweise der Diaryle keine Gültigkeit besitzen, sondern daß die aus der Diazoverbindung durch Stickstoffabspaltung entstehende Arylgruppe unabhängig von der Natur der Substituenten stets in die p-Stellung niemals in die m-Stellung zu dem vorhandenen Substituenten eintritt, schließen sie, daß für die Bildung der Diaryle eine Ionenreaktion nicht in Frage kommen kann. Sie sind vielmehr der Ansicht, daß in diesem Falle die bei dem Zerfall der Diazoverbindung entstehenden neutralen Arylradikale als Vorstufe der Arylierung anzusehen sind. Auch die Versuche von *Waters*[5]) über die Zersetzung von festem Benzoldiazoniumchlorid bzw. Nitrosoacetanilid in nicht wässerigen Medien, sprechen für einen Zerfall der Diazoverbindungen in neutrale Radikale. So erhielt *Waters* beim Erhitzen von Nitrosoacetanilid (Benzoldiazoniumacetat) in Schwefelkohlenstoff in recht guter Ausbeute Diphenyldisulfid. Beim Erhitzen derselben Verbindung in Tetrachlorkohlenstoff entstand Chlorbenzol. Benzoldiazoniumchlorid lieferte bei der Zersetzung unter Aceton Monochloraceton. *Waters* fand ferner, daß Benzoldiazoniumchlorid unter

---

[4]) Vgl. d. Lit.-Zusammenstellung bei *Hey* und *Waters*, Chem. Reviews *21*, 178 (1937).

[5]) *W. A. Waters*, J. chem. Soc. London *113*, 2007 (1937) 843 (1938).

Aceton in Gegenwart von Kalk verschiedene Metalle z. B. Ag, Hg, Pb, Sb und Bi angreift unter Bildung von Metallchloriden. Mit Quecksilber entstand Phenylquecksilberchlorid C_6H_5HgCl, mit Antimon Triphenylstibindichlorid $(C_6H_5)_3SbCl_2$. Nach Ansicht des Verfassers sind alle diese Reaktionen nur durch die Annahme eines primären Zerfalls unter Bildung neutraler Arylradikale zu erklären.

Zur Prüfung der Frage, ob es sich bei der von *H. Meerwein* und Mitarbeitern untersuchten Umsetzung der Diazoniumhaloide mit α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen um eine Reaktion der Ionen oder eine solche von neutralen Radikalen handelt, habe ich die Einwirkung von Diphenyljodoniumjodid auf α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen untersucht.

Bereits *Hartmann* und Viktor *Meyer*[6]) haben festgestellt, daß diese Verbindung beim Erhitzen glatt in 2 Moleküle Jodbenzol zerfällt, eine Reaktion, die der Spaltung der quartären Ammoniumhaloide in Trialkylamin und Halogenalkyl entspricht:

$$[(C_6H_5)_2J]J \rightarrow 2\,C_6H_5J.$$

Da die Diaryljodoniumverbindungen zweifellos heteropolar gebaut sind[7]), ist anzunehmen, daß es sich bei der erwähnten thermischen Spaltung primär um einen Zerfall des Diphenyljodoniumions in Phenylion und Jodbenzol handelt:

$$\left[\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!J\right]^+ \longrightarrow C_6H_5J + C_6H_5{}^+$$

Damit ist die Möglichkeit gegeben, die weiteren Umsetzungen des Phenylions mit α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen näher zu untersuchen.

Die Versuche haben in der Tat eine völlige Parallele zwischen den Umsetzungen der Diazoniumhaloide und denjenigen der Diaryljodoniumjodide mit α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen ergeben. Ebenso wie das Benzoldiazoniumchlorid mit Malein- und Fumarsäureester unter Bildung von α-Phenyl-β-chlorbernsteinsäureester reagiert, liefert das Diphenyljodoniumjodid beim Erhitzen mit überschüssigem Fumarsäureester in Methylcyclohexan den α-Phenyl-β-jodbernsteinsäureester:

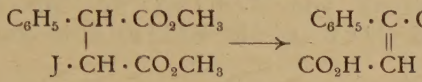
$$\begin{matrix} CH\cdot CO_2CH_3 \\ \| \\ CH\cdot CO_2CH_3 \end{matrix} + \left[\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!J\right]J \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot CO_2CH_3 \\ | \\ J\cdot CH\cdot CO_2CH_3 \end{matrix} + C_6H_5J$$

---

[6]) *C. Hartmann* und *V. Meyer*, Berichte dtsch. chem. Ges. 27, 507 (1895).

[7]) Vgl. *Medlin*, J. Amer. chem. Soc. 57, 1026 (1935).

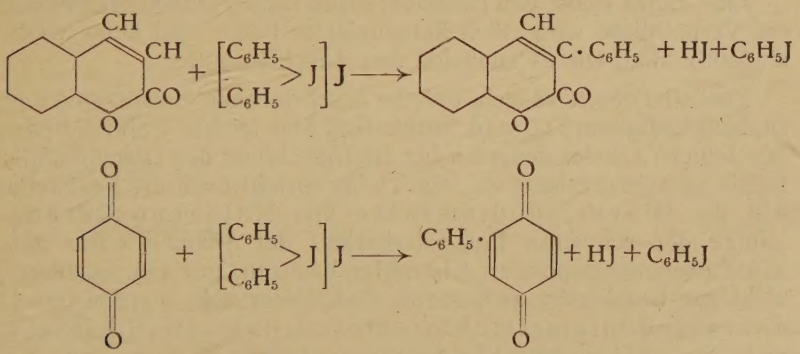
Die Konstitution des erhaltenen Esters wurde durch die Analyse und die Überführung desselben in Phenylfumarsäure[8]) beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge bewiesen:



Die Ausbeute an Phenyljodbernsteinsäureester ist ebenso wie diejenige bei den übrigen Umsetzungen mit den Diaryljodoniumjodiden nur gering. Sie betrug im günstigsten Falle 37% d. Th.

Ein mit Di-p-Tolyljodoniumjodid und Fumarsäureester durchgeführter Versuch lieferte in fast der gleichen Ausbeute den α-p-Tolyl-β-jodbernsteinsäureester und die p-Tolylfumarsäure. Dagegen gelang es nicht, durch Umsetzung von Di-p-chlorphenyljodoniumjodid mit Fumarsäureester zur p-Chlorphenylfumarsäure zu gelangen.

Auch mit Cumarin und Chinon reagiert das Diphenyljodoniumjodid grundsätzlich in analoger Weise wie das Benzoldiazoniumchlorid d. h. unter Bildung von 3-Phenylcumarin bzw. Monophenylchinon, nur sind die Ausbeuten in diesem Falle sehr gering:



Eine Abtrennung des 3-Phenylcumarins von überschüssigem Cumarin gelang auf Grund der im DRP. 614460 ermittelten Beobachtung, daß sich Cumarin im Gegensatz zu den in 3-Stellung substituierten Cumarinen leicht in siedender Natriumsulfit- bzw. Bisulfitlösung auflöst.

---

[8]) Die Phenylfumarsäure ist zuerst von *F. Pawellek* am hies. Institut aus dem Einwirkungsprodukt von Benzoldiazoniumchlorid auf Fumarsäureester dargestellt worden. Die Literaturangaben über Phenylfumarsäure (*G. K. Almström*, Ber. dtsch. chem. Ges. *48*, 2009) sind unzutreffend.

Das Phenylchinon wurde sowohl als solches, als auch in Form des Phenylchinhydrons charakterisiert, das bei der Einwirkung von überschüssiger schwefliger Säure auf Phenylchinon entsteht[9]).

Bei der Umsetzung von Zimtsäure mit Diphenyljodoniumjodid ließ sich Stilben in geringer Menge isolieren:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO_2H + \left[\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > J\right] J \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C_6H_5 + HJ + CO_2 + C_6H_5J$$

Versuche zur Umsetzung des Diphenyljodoniumjodids mit p-Methoxyzimtsäure, Zimtsäurenitril und Zimtsäuremethylester, die mit Diazoniumhaloiden teilweise recht glatt unter Arylierung reagieren, führten zu keinem positiven Ergebnis.

Es zeigt sich also eine weitgehende Übereinstimmung der Umsetzungen der Diaryljodoniumjodide mit denen der Diazoniumhaloide mit α, β-ungesättigten Carbonylverbindungen, so daß damit die Annahme, daß es sich bei beiden Reaktionen um einen gleichartigen Mechanismus, und zwar um eine Reaktion der Ionen handelt, anscheinend eine bedeutende Stütze erfährt.

Eine ganze Reihe von Beobachtungen lassen jedoch erkennen, daß die Verhältnisse wesentlich komplizierter liegen und keineswegs so eindeutig sind, wie es zunächst den Anschein hatte.

Zunächst zeigte es sich, daß die beschriebenen Umsetzungen beim Diphenyljodoniumbromid ausblieben. Die leichte Polarisierbarkeit des Jodions scheint demnach für die Umsetzung der Diaryljodoniumjodide ausschlaggebend zu sein. Dafür spricht auch die Feststellung, daß die Diaryljodoniumsalze von Halogenosäuren, die infolge der schweren Polarisierbarkeit der Anionen einen ausgesprochenen heteropolaren Charakter besitzen, mit Fumarsäureester nicht zur Umsetzung zu bringen sind. Untersucht wurden das Diphenyljodonium-trichloromercuroat $[(C_6H_5)_2J]HgCl_3$[10]) und das Diphenyljodonium-tetrajodomercuroat $[(C_6H_5)_2J]_2HgJ_4$[11]). Keine dieser Verbindungen ergab mit Fumarsäureester ein faßbares Anlagerungsprodukt.

Ganz besonders auffallend und überraschend ist der Einfluß des Lösungsmittels auf die Umsetzung zwischen Diphenyljodoniumjodid und Fumarsäureester.

---

[9]) *Fichter* und *Sulzberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. *37*, 879 (1904).
[10]) *C. Hartmann* und *V. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. *27*, 1594 (1894).
[11]) *A. N. Nesmejanow*, Z. f. anorg. Chem. *178*, 300 (1929).

Wenn es sich hierbei um eine Ionenreaktion handelt, sollte man erwarten, daß die Umsetzung durch stark ionisierende Lösungsmittel — das sind solche mit hoher Dielektrizitätskonstante — begünstigt würde. Wie die Versuche jedoch ergaben, ist gerade das Gegenteil der Fall. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführten Versuche. Angewandt wurden in allen Fällen 4 g Diphenyljodoniumjodid (0,01 Mol), 5 g Fumarsäure-dimethylester (0,035 Mol) und 15 ccm des betr. Lösungsmittels. Erhitzt wurde in einem Ölbad unter Rückfluß und Rühren bis zum lebhaften Sieden des Lösungsmittels. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis das Diphenyljodoniumjodid vollständig verschwunden war. Nur bei dem Versuch 12, 13 und 15 wurde ein Teil des eingesetzten Diphenyljodoniumjodids zurückgewonnen (vgl. die Anm.).

Lösungsmittel	Temp.	Zeitdauer d. Erhitz.	Rohausbeute g	Rohausbeute %	mg abgespalt. Jod
		Std.			
1. Benzin	106—110°	2,3	1,1	31,7	11,2
2. „	110—115°	1,3	1,0	28,8	13,7
3. „	120—122°	0,7	1,0	28,8	17,3
4. „	136—139°	0,5	1,0	28,8	26,0
5. Methylcyclohexan	101°	2,0	1,3	37,5	16,7
6. Benzol	80,4°	3,0	1,1	31,7	25,5
7. Toluol	111°	0,7	0,9	25,9	45,2
8. Tetrachlorkohlenstoff	77°	8,0	1,1	31,7	62,2
9. Perchloräthylen	121°	0,5	1,1	31,7	104,7
10. Diäthylketon	101°	1,5	1,3	36,0	—
11. Eisessig	118°	1,5	0,8	23,0	—
12. Ameisensäure*	101°	6,0	0,17	—	—
13. Acetonitril[12])*	81,5°	23,0	0,06	—	—
14. Nitromethan	101°	1,0	0,11	—	—
15. Fl. Schwefeldioxyd*	103—109°	29,0	0,14	—	—

Wie man sieht, ist die Ausbeute in den stark ionisierenden Lösungsmitteln, wie z. B. Acetonitril, Nitromethan, flüssigem Schwefeldioxyd praktisch gleich Null, während sie in den nicht ionisierenden Lösungsmitteln z. B. Benzinen und Methylcyclohexan am höchsten ist. Hinzukommt noch, daß sich das Diphenyljodoniumjodid gerade in flüssigem Schwefeldioxyd sowie Nitromethan auflöst, während es in Benzinen und Methylcyclohexan praktisch unlöslich ist. Die Bedingungen für eine Umsetzung mit dem Fumarsäureester sollten demnach bei den zuerst genannten Lösungsmitteln weit günstiger liegen, als bei den zuletzt genannten.

[12]) Versuch mit Di-p-tolyljodoniumjodid.

* Bei Versuch 12 wurden 1,2 g, bei Versuch 13 und 15 = 0,65 g bzw. 0,6 g nicht umgesetztes Jodoniumsalz zurückgewonnen.

Man könnte zunächst annehmen, daß dieses Versuchsergebnis dadurch bedingt ist, daß das Diphenyljodoniumjodid in den ionisierenden Lösungsmitteln schneller in 2 Mol Jodbenzol zerfällt als in Methylcyclohexan. In der Tat ist die Zerfallsgeschwindigkeit des Diphenyljodoniumjodids in verschiedenen Lösungsmitteln sehr verschieden. So beträgt der Zerfall bei 103–105° unter Toluol in 60 Min. 91,5%, unter Hexahydrotoluol nur 6,7%. Auf die Ausbeute an Phenyljodbernsteinsäure-ester bei der Umsetzung von Diphenyljodoniumjodid mit Fumarsäureester hat diese verschiedene Zerfallsleichtigkeit jedoch keinen großen Einfluß. Die Rohausbeute beträgt nämlich in Toluol 25,9%, in Hexahydrotoluol 37,5 % d. Th.

Wie bereits erwähnt, hat *W. A. Waters* durch Zersetzung von Benzoldiazoniumacetat und Benzoldiazoniumchlorid unter nicht wässerigen Lösungsmitteln eine Reihe von überraschenden Umsetzungen mit dem angewandten Lösungsmittel beobachtet, die auf eine Entstehung neutraler Radikale als Folge eines nicht ionoiden Zerfalls der Diazoverbindung hindeuten. Ich habe, um die Analogie zwischen Diazoniumsalzen und Jodoniumsalzen zu prüfen, ähnliche Versuche mit dem Diphenyljodoniumjodid ausgeführt.

Erhitzt man Diphenyljodoniumjodid mit Schwefelkohlenstoff, im zugeschmolzenen Rohr auf 94–98°, so erhält man in geringer Menge den Diphenylester der Trithiokohlensäure. Man kann annehmen, daß hierbei zunächst das Diphenyljodoniumsulfid entsteht, das wie bereits *V. Meyer* und *C. Hartmann*[13]) feststellten, leicht in 2 Mol Jodbenzol und 1 Mol Diphenylsulfid zerfällt. Letzteres könnte sich dann mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung des Trithiokohlensäure-diphenylesters umsetzen:

$$2\,[(C_6H_5)_2J]\,J + CS_2 \longrightarrow [(C_6H_5)_2J]_2\,S \longrightarrow 2\,C_6H_5J + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!S$$

$$CS_2 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!S \longrightarrow C\!<\!\begin{matrix} S\cdot C_6H_5 \\ S \\ S\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Durch einen besonderen Versuch habe ich festgestellt, daß fertiges Diphenylsulfid sich nicht mit Schwefelkohlenstoff verbindet. Man muß daher annehmen, daß beim Zerfall des Diphenyljodoniumsulfids eine besonders reaktionsfähige Form des Diphenylsulfids entsteht.

Erhitzt man Diphenyljodoniumjodid mit einer Auflösung von H_2S in CS_2, so erhält man an Stelle des Trithiokohlensäure-diphenylesters Diphenyldisulfid, also das gleiche Produkt, das *Waters* bei der Zersetzung von Benzoldiazoniumacetat unter CS_2 erhalten hat.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß in diesem Falle primär durch einen Zerfall des Diphenyljodoniumsulfhydrats Thiophenol entsteht, das sekundär durch den Luftsauerstoff oder durch ausgeschiedenes Jod zum Diphenyldisulfid oxydiert wird:

$$\left[\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!J\right]J \xrightarrow{H_2S} \left[\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!J\right]SH \longrightarrow C_6H_5J + C_6H_5SH$$

$$2\,C_6H_5SH \xrightarrow[\text{od } J_2]{O_2} \begin{matrix}C_6H_5-S\\ |\\ C_6H_5-S\end{matrix}$$

Ein Versuch Diphenyljodoniumjodid mit Thioharnstoff entsprechend folgendem Schema

$$[(C_6H_5)_2J]\,J + S=C\!<\!\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \longrightarrow \left[C_6H_5\cdot S-C\!<\!\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right]J + C_6H_5J$$

umzusetzen[14]) führte nicht zu einem positiven Ergebnis. Der Thioharnstoff wurde unverändert zurückgewonnen.

Benzoldiazoniumchlorid liefert bei der Zersetzung in Gegenwart von Aceton, wie *Waters*[15]), sowie *H. Meerwein*[16]) und Mitarbeiter fanden, reichliche Mengen an Monochloraceton. Bei der Zersetzung von Diphenyljodoniumchlorid unter Aceton bei 130° konnte ich in sehr geringer Menge eine Substanz isolieren, die wie dies für Monochloraceton charakteristisch ist, Fehlingsche Lösung in der Wärme reduzierte[17]). Zu einer näheren Charakterisierung reichte die entstandene Menge nicht aus.

Als ganz besonders beweisend für das Auftreten neutraler Radikale bei der thermischen Zersetzung fester Diazoverbindungen hat *Waters* die Tatsache angesehen, daß das Benzoldiazoniumchlorid im Laufe seiner Zersetzung unter Aceton die Fähigkeit besitzt, Metalle wie Quecksilber und Antimon unter Bildung von Phenylquecksilberchlorid C_6H_5HgCl bzw. Triphenylstibindichlorid $(C_6H_5)_3SbCl_2$ aufzulösen.

Vor kurzem haben *R. B. Sandin, F. T. McClure* und *F. Irwin*[18]) nachgewiesen, daß auch Diphenyljodoniumchlorid sowie Di-p-tolyl-

---

[13]) *C. Hartmann* und *V. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. *27*, 509 (1894).

[14]) Vgl. d. Anlagerung von Jodmethyl an Thioharnstoff. *A. Bernthsen* und *H. Klinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. *11*, 493 (1878), *Lecher* und *Mitarbeiter*. *Liebigs* Ann. Chem. *438*, 169; *445*, 35; *456*, 192.

[15]) *W. A. Waters*, J. chem. Soc. London *1937*, 2007.

[16]) *H. Meerwein* und *Mitarbeiter*, J. prakt. Chem. *152*, 248 (1939).

[17]) *Zincke*, Ber. dtsch. Chem. Ges. *13*, 2344 (1880).

[18]) *R. B. Sandin, F. T. McClure, F. Irwin*, J. Amer. chem. Soc. *61*, 2944 (1939).

jodoniumchlorid ein ähnliches Verhalten zeigen. Beim Erhitzen dieser Verbindungen in siedendem norm. Propanol und auch in wässeriger Lösung mit metallischem Quecksilber erhielten sie in reichlicher Menge Phenyl- bzw. p-Tolyl-quecksilberchlorid. Ich habe diese Versuche wiederholt und kann sie bestätigen, nur daß ich die dort angegebenen Ausbeuten von 1,25 g Phenylquecksilberchlorid aus 3 g Diphenyljodoniumchlorid nicht erreicht habe. Die von mir erzielten Ausbeuten betrugen nur 0,83 g. Daneben waren reichliche Mengen Kalomel entstanden.

Die genannten Autoren schließen aus der Ähnlichkeit zwischen dem Verhalten der Diaryljodoniumsalze und Diazoniumsalze, daß auch die Jodoniumsalze beim Erhitzen unter Bildung neutraler Radikale und nicht unter Bildung von Ionen zerfallen.

Da die Zerfallsleichtigkeit der Jodoniumsalze, ebenso wie der nicht ionoide Zerfall derselben mit der Polarisierbarkeit des Anions zunimmt, sollte man erwarten, daß die Ausbeute an Phenylquecksilberchlorid beim Erwärmen der Diaryljodoniumhaloide in norm. Propanol vom Chlorid über das Bromid zum Jodid zunimmt. Die von mir daraufhin ausgeführten Versuche bestätigten diese Erwartung nicht. Die Ausbeuten an Phenylquecksilberhaloid betrugen bei Verwendung des Diphenyljodoniumchlorids 28,0 %, des Diphenyljodoniumbromids 33,7 % und des Diphenyljodoniumjodids nur 3,7 % d. Th.

Faßt man die Ergebnisse der verschiedenen Umsetzungen der Diaryljodoniumhaloide zusammen, so können die Versuche nicht als sicherer Beweis dafür angenommen werden, daß es sich bei diesen Umsetzungen um Reaktionen der Diaryljodoniumionen bzw. der aus diesen durch Zerfall entstehenden Arylionen handelt.

Aber auch für einen Zerfall der Diaryljodoniumhaloide in neutrale Radikale entsprechend folgendem Schema

$$\left[C_6H_5 \,|\, \overset{C_6H_5}{\underline{J}}\,|\right] |\underline{J}| \longrightarrow C_6H_5 \,|\underline{J}| + C_6H_5 \cdot + \cdot \underline{J}|$$

konnte kein sicherer Anhaltspunkt gefunden werden. Es hat vielmehr den Anschein, als ob sich das beim Zerfall der Diaryljodoniumhaloide entstehende Halogenbenzol in einer Art Zwischenzustand zwischen dem normalen und dem ionisierten Zustand befindet, daß es also ein stark polarisiertes und daher sehr aktives Halogenbenzol darstellt. Ein solches Halogenbenzol entsteht nur aus einem Diaryljodoniumsalz mit leicht polarisierbarem Anion, in dem bereits eine innigere Wechselwirkung zwischen der Arylgruppe und dem Anion besteht.

Der Versuch von *Sandin, McClure,* und *F. Irwin,* diese Wechselbeziehung formelmäßig in folgender Weise

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > J \leftarrow Cl$$

zum Ausdruck zu bringen, ist abzulehnen, da eine solche Formel elektronentheoretisch unmöglich ist. Das Jodatom besitzt in den Jodoniumverbindungen ja bereits ein vollständiges Oktett. Beim Auflösen der Jodoniumverbindungen in stark ionisierenden Lösungsmitteln wird der Ionenzustand durch Solvatation, ähnlich wie durch eine Komplexbildung mit Metallhaloiden stabilisiert. Daher treten die vorstehend beschriebenen Umsetzungen der Jodoniumhaloide in diesen Lösungen im allgemeinen nicht ein.

Ähnlich dürften die Verhältnisse bei den Diazoniumsalzen liegen. Die Diazoniumsalze mit leicht polarisierbaren Anionen nähern sich in ihrem Verhalten den homöopolaren Diazoverbindungen vom Typ der Diazohydrate, ohne daß es notwendig ist, bei den Diazoniumsalzen das Nebeneinanderbestehen von heteropolaren und homöopolaren Formen anzunehmen.

Weitere Untersuchungen über die Parallele zwischen Diaryljodoniumsalzen und Diazoniumsalzen werden vielleicht zur Klärung dieser für den Mechanismus der Additionsreaktionen wichtigen Frage beitragen.

Experimenteller Teil

I. Einwirkung von Diphenyljodoniumjodid auf α, β-ungesättigte Carbonylverbindungen

Die Darstellung des Diphenyljodoniumjodids erfolgt in etwas abgeänderter Form nach der von *Hartmann* und *Meyer*[19]) angegebenen Vorschrift durch Einwirkung von Silberoxyd auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Jodoso- und Jodobenzol.

61 g Jodosobenzol und 65 g Jodobenzol werden mit 400 ccm Wasser angeteigt, und 12 g Silbernitrat in 60 ccm Wasser zugefügt. Dann wird mit 200 ccm 2-nNaOH alkalisch gemacht. Nach einstündigem Stehen fügt man noch 2,5 l Wasser hinzu und 10 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser. Hierauf wird das Gemisch 10 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt und dann filtriert. In das Filtrat leitet man bis zur Sättigung Schwefeldioxyd ein. Dabei fällt der größte Teil des Diphenyljodoniumjodids aus. Das Filtrat liefert auf Zusatz von Jodkaliumlösung weitere Mengen von Diphenyljodoniumjodid. Gesamtausbeute 107 g = 89,4 % d. Th. — Zsp. nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd 176°. Das Diphenyljodoniumjodid kann aus Ameisensäure und Nitromethan umkristallisiert werden und bildet dann fast farblose Nadeln. Leicht löst sich das Diphenyljodoniumjodid in flüssigem Schwefeldioxyd.

0,50569 g Subst.: 12,22 ccm 0,1 n $AgNO_3$
$C_{12}H_{10}J_2$ (407,92)
Ber. 31,11 % ionog. Jod
Gef. 30,67 % ionog. Jod

Das für die Darstellung des Diphenyljodoniumjodids erforderliche Jodosobenzol wird nach den Angaben von *Willgerodt*[20]) durch Schütteln von Phenyljodidchlorid mit verdünnter Natronlauge gewonnen. Die Darstellung des Jodobenzols erfolgt nach *W. Eichholz*[21]).

Jodbenzol[22]) wird in Eisessig gelöst und in die Lösung so lange Chlor eingeleitet, bis das Jodidchlorid ausgefallen und Chlor im Über-

[19]) *C. Hartmann* und *V. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 502 (1894).

[20]) *Willgerodt*, Organ. Verbindungen mit mehrwertigem Jod, S. 10; *C. Hartmann* und *V. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 505, Anm. 1.

[21]) *W. Eichholz*, Diss. Freiburg 1914.

[22]) *Dains* und *Brewster*, Organ. Syntheses (deutsche Übersetzung, S. 319).

schuß vorhanden ist. In dieses Gemisch wird unter weiterem Einleiten von Chlor eine 30 %ige Natronlauge eingetragen, bis das Jodidchlorid vollständig in Jodobenzol übergegangen ist. Das Ende der Reaktion erkennt man an dem Farbloswerden des Niederschlages. Es ist darauf zu achten, daß niemals Natronlauge im Überschuß vorhanden ist, da man in diesem Falle nur eine geringe Ausbeute an Jodobenzol erhält, weil unter diesen Umständen Diphenyljodoniumhydroxyd und ein nach Diphenyl riechender Stoff, der nicht weiter untersucht wurde, entsteht. Arbeitet man aber so, daß die Flüssigkeit sauer[23]) bleibt, so erhält man ganz ausgezeichnete Ausbeuten an Jodobenzol.

1. Einwirkung von Diphenyljodoniumjodid auf Fumarsäuredimethylester.

α-Phenyl-β-jodbernsteinsäuredimethylester.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO_2CH_3 \\ \qquad\quad | \\ \quad\;\; J \cdot CH \cdot CO_2CH_3 \end{array}$$

4 g Diphenyljodoniumjodid (0,01 Mol) und 5 g Fumarsäuredimethylester (0,035 Mol)[24]) werden mit 15 ccm Hexahydrotoluol vom Siedepunkt 101° übergossen und in einer mit Rührwerk und Rückflußkühler versehenen Schliffapparatur in einem Ölbad unter lebhaftem Sieden erhitzt. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis das Diphenyljodoniumjodid in Lösung gegangen ist, was etwa zwei Stunden dauert. Die durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbte Lösung wird mit Wasserdampf destilliert, wobei Jodbenzol, Hexahydrotoluol, Jod, sowie nicht umgesetzter Fumarsäureester übergehen. Die Menge des ausgeschiedenen Jods beträgt 16,7 mg. Der zurückbleibende Phenyl-jodbernsteinsäureester wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, und der Äther abdestilliert. Zurückbleiben 1,3 g Phenyljodbernsteinsäureester vom Schmp. 68–86°. Ausbeute: 37 % d. Th.

Nach einmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 103–106°. Durch Sublimation im Vakuum (12 mm — 80°) können die letzten Spuren an Fumarsäureester heraussublimiert werden, wobei der Schmelzpunkt auf 112° steigt. Der Phenyl-jodbernsteinsäure-dimethylester hat folgende Löslichkeiten:

In Methanol, Äthanol, Äther, Aceton, Essigester, Ameisensäureester, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff ist er schon

[23]) Zur Feststellung des sauren Charakters wird die Lösung zunächst mit Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und dann mit Lackmuspapier geprüft.

[24]) *Ossipow*, J. Russ. Ph. Ch. Ges. 11, 288; *Anschütz*, Ber. dtsch. Chem. Ges. *12*, 2282 (1879); *Walden*, Z. physik. Chem. *20*, 379 (1896).

in der Kälte löslich. In Cyclohexan und Hexahydrotoluol ist er nur in der Hitze löslich. Diese Lösungsmittel eignen sich daher zum Umkristallisieren.

0,1443 g Sbst.: 12,82 ccm 0,1-n-NaOH; 4,16 ccm 0,1-n-$AgNO_3$
0,03510 g Sbst.: 0,05352 g CO_2 und 0,01142 g H_2O

$C_{12}H_{13}O_4J$ (348,04)
Ber. Äquiv. 116,04, 36,46% J. 41,38% C, 3,76% H.
Gef.: 113,0, 36,59% J. 41,59% C, 3,64% H.

Zur Bestimmung des Äquivalentgewichts und des Jods wird die Einwaage mit 0,1 n-Natronlauge zwei Stunden unter Rückfluß gekocht, und die unverbrauchte Natronlauge mit 0,1 n-Schwefelsäure und Methylorange als Indikator zurücktitriert.

Dann wird mit Salpetersäure angesäuert, 0,1 n-Silbernitratlösung im Überschuß zugegeben und nach dem Ausfallen des Jodsilbers mit 0,1-Ammoniumrhodanidlösung, gegen Ferriammonsulfat als Indikator, zurücktitriert.

Überführung des Phenyl-jodbernsteinsäure-esters in Phenylfumarsäure.

Beim Erhitzen des Phenyl-jodbernsteinsäure-esters mit alkoholischer Kalilauge entsteht in fast quantitativer Ausbeute Phenylfumarsäure.

4,4 g des Esters werden mit 32 ccm 2-n methylalkoholischer Kalilauge 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach Zugabe von Wasser wird der Alkohol abdestilliert und ausgeäthert, um etwa noch vorhandene nicht saure Produkte zu entfernen. Dann wird mit 40 ccm 2-n HCl angesäuert, und die ausfallende Phenylfumarsäure mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird der Äther abdestilliert. Die Ausbeute an Phenylfumarsäure beträgt 2,4 g. Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Tetrachloräthan 199,5 bis 200,5°.

In Wasser ist die Säure ziemlich löslich, in Äther, Aceton, Methanol, Äthanol, Ameisensäureester und Eisessig leicht löslich, in Petroläther, Benzin, Benzol, Toluol, Cyclohexan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachloräthylen in der Kälte wie auch in der Hitze schwer löslich. Lediglich Acetylentetrachlorid eignet sich zum Umkristallisieren.

0,11217 g Sbst.: 11,51 ccm 0,1 n NaOH
0,12597 g Sbst.: 12,86 ccm 0,1 n NaOH
$C_{10}H_8O_4$ (192,06)
Ber. Äquivalentgewicht 96,03
Gef. 97,6
Gef. 97,8

Die Säure ist identisch mit der von *F. Pawellek*[25]) aus dem Einwirkungsprodukt von Benzoldiazoniumchlorid auf Fumarsäureester durch Verseifung und HCl-Abspaltung gewonnenen Säure.

Einwirkung von Diphenyljodoniumjodid auf Fumarsäure-dimethylester unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen und bei gleichem Versuchsansatz wie oben, wurden Umsetzungen des Diphenyljodoniumjodids mit Fumarsäure-dimethylester in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Das Diphenyljodoniumjodid ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Nur in Ameisensäure und Nitromethan ist es in der Hitze ziemlich und in flüssigem Schwefeldioxyd leicht löslich. Die Temperatur des Heizbades wurde so gehalten, daß die Flüssigkeit lebhaft siedete, und unter gutem Rühren wurde so lange erhitzt, bis alles in Lösung gegangen war. Hierauf wurde in der schon beschriebenen Weise aufgearbeitet. Der Versuch in flüssigem Schwefeldioxyd wurde in folgender Weise durchgeführt: Nach Einbringen der Reagenzien in ein Bombenrohr wurde das SO_2 auf dem Boden des Rohres eingeleitet und unter Kühlung mit Äther/Kohlensäure verflüssigt. Dann wurde das Rohr zugeschmolzen und in einem elektrischen Schüttelofen erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde darauf in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Die Ergebnisse der Versuche sind auf S. 11 des theoretischen Teils zusammengestellt.

Bei einem mit Maleinsäure-dimethylester durchgeführten Versuch wurde gleichfalls Phenyl-jodbernsteinsäure-ester in einer Ausbeute von 0,8 g erhalten.

Einfluß des Lösungsmittels auf den Zerfall des Diphenyljodoniumjodids.

Je 500 mg Diphenyljodoniumjodid werden mit 3 ccm Lösungsmittel überschichtet und in Reagenzgläsern eingeschmolzen. Unter Schütteln im Thermostaten wird auf 103–105° erwärmt. Die Röhrchen werden nach bestimmten Zeiten herausgenommen und zertrümmert. Dann wird die Menge des noch vorhandenen Diphenyljodoniumjodids durch Titration ermittelt. Zu diesem Zwecke wird das Jodid mit 20 ccm 0,1 n Silbernitratlösung überschichtet und nach Zugabe von 80 ccm H_2O 1,5 bis 2 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Dann werden 20 ccm 2-n ausgekochter Salpetersäure und 1,5 ccm

[25]) Die Phenylfumarsäure ist zuerst von *F. Pawellek* am hies. Inst. aus dem Einwirkungsprodukt von Benzoldiazoniumchlorid auf Fumarsäureester dargestellt worden. — Die Literaturangaben über Phenylfumarsäure (*Almström*, Ber. dtsch. chem. Ges. *48*, 2009) sind unzutreffend.

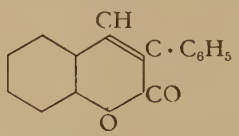
Ferriammonsulfatindikator zugegeben und mit 0,1-n Ammoniumrhodanidlösung zurücktitriert. 1 ccm 0,1-n $AgNO_3$ entspricht 40,79 mg Diphenyljodoniumjodid.

a) Lösungsmittel: Toluol

t(Min.)	Verbrauch an 0,1 n $AgNO_3$	Diphenyljodoniumjodid	% zerfallen
0'	12 08 ccm	492,7 mg	0
60'	1,02 „	41,6 „	91,5
b) Lösungsmittel: Hexahydrotoluol			
0'	12,08 ccm	492,7 mg	0
60'	11.1 „	452,5 „	6,7
120'	10,6 „	432,3 „	10,9

2. Einwirkung von Diphenyljodoniumjodid auf Cumarin.

α-Phenylcumarin.

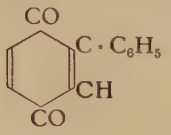


4 g Diphenyljodoniumjodid (0,01 Mol), 5 g Cumarin (0,032 Mol) und 15 ccm Hexahydrotoluol werden 4 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt so, daß zunächst die flüchtigen Bestandteile: Hexahydrotoluol sowie freies Jod mit Dampf abdestilliert werden. Der verbleibende Rückstand wird ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium wird der Äther abdestilliert. Rückstand: 4,6 g. Zur Abtrennung des Arylcumarins von unverändertem Cumarin wird die Beobachtung des Deutschen Reichspatentes 614460 verwandt, wonach die in 3-Stellung substituierten Cumarine im Gegensatz zum Cumarin selbst in einer siedenden Natriumsulfit- bzw. Bisulfitlösung unlöslich sind. Der Rückstand wird daher mit 15 ccm technischer Bisulfitlauge und 15 ccm Wasser 1 Stunde gekocht. Hierbei gehen 4,2 g in Lösung. Rückstand: 0,4 g Rohprodukt (18,0% d. Th.). Schmp. nach dem Umkristallisieren aus 50%iger Essigsäure 135–137°. Nach wiederholtem Umkristallisieren steigt der Schmp. auf 136–138°. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt im Hochvakuum sublimiert (0,1 mm/150°). Man erhält ein farbloses Sublimat vom Schmp. 139,5 bis 140° in Übereinstimmung mit den Angaben von *v. Walther* und *Wetzlich*[26]). Die Menge des mit den Wasserdämpfen übergegangenen freien Jods entsprach 12,39 ccm 0,1-n Natriumthiosulfatlösung = 157,2 mg Jod.

[26]) *v. Walther* und *Wetzlich*, J. prakt. Chem. (2) *61*, 178.

3. Einwirkung von Diphenyljodoniumjodid auf Chinon.

2-Phenylchinon.



4 g Diphenyljodoniumjodid (0,01 Mol), 5 g Chinon (0,046 Mol) und 15 ccm Hexahydrotoluol werden 2 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird mit Wasserdampf destilliert. Hierbei gehen zuerst Chinon, freies Jod sowie Hexahydrotoluol über, dann folgt das schwerer flüchtige Phenylchinon. Die letzten Destillate werden getrennt aufgefangen, abgesaugt, getrocknet und aus Benzin (60–70°) umkristallisiert. Ausbeute etwa 0,3 g.

Das Phenylbenzochinon kristallisiert aus Benzin in dunkelgelben Kristalltafeln vom Schmp. 113–114°[27]). Es ist in Äther, in kaltem Alkohol und in Petroläther ziemlich schwer löslich. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation enthielt ein harziges Produkt, das nicht näher untersucht wurde.

0,02173 g Sbst.: 0,06250 g CO_2 und 0,00864 g H_2O
$C_{12}H_8O_2$ (184,06)
Ber.: 78,24% C, 4,38% H
Gef.: 78,44% C, 4,45% H.

Bei einem zweiten Versuch, der in analoger Weise durchgeführt wurde, wurden die mit Wasserdampf flüchtigen Produkte zusammen aufgefangen. In das Destillat wurde bis zur Sättigung Schwefeldioxyd eingeleitet. Das Chinon geht als Hydrochinon in Lösung, während das Phenylchinon als schwer lösliches Phenylbenzochinhydron zurückbleibt. Ausbeute: 0,3 g. Es kristallisiert aus verdünnter Essigsäure in violetten Blättchen, die im auffallenden Licht schönen Metallglanz zeigen. Schmp. 174–176°[28]). Das Phenylchinhydron ist leicht löslich in Äther und Chloroform und löst sich in Alkalien mit roter Farbe.

---

[27]) *Fichter* und *Sulzberger*, (Ber. dtsch. chem. Ges. *37*, 879, 1904) geben den Schmelzpunkt 114°, *Borsche* (Liebigs Ann. Chem. *312*, 220, 1900) 107 bis 108°, *Hill* (Ber. dtsch. Chem. Ges. *33*, 1242, 1900) 112–113° an.

[28]) *Fichter* und *Sulzberger*, (Ber. dtsch. chem. Ges. *37*, 879, 1904) geben den Schmelzpunkt 177°, *Borsche* (Liebigs Ann. Chem. *312*, 221, 1900) 174 bis 176° an.

4. Einwirkung von Diphenyljodoniumjodid auf Zimtsäure. Stilben.

$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$.

4 g Diphenyljodoniumjodid (0,01 Mol), 5 g Zimtsäure (0,034 Mol) und 15 ccm Hexahydrotoluol werden unter Rühren 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit Äther extrahiert, wobei eine geringe Menge nicht umgesetztes Diphenyljodoniumjodid zurückbleibt. Die ätherische Lösung wird zweimal mit je 15 ccm 2-n-Sodalösung durchgeschüttelt. Die ätherische Schicht wird abgetrennt, und der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Hierbei gehen Hexahydrotoluol, Jodbenzol, freies Jod und Stilben über. Die Hexahydrotoluolschicht wird abgetrennt und die wässerige Schicht ausgeäthert. Die vereinigte Hexahydrotoluol- und Ätherlösung wird zur Entfernung des Jods mit Natriumthiosulfat geschüttelt, getrocknet, und der Äther sowie das Hexahydrotoluol abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert, wobei 1,2 g Jodbenzol übergehen. Das zurückbleibende Stilben wird aus Benzin vom Siedepunkt 70–90° umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 123–124°[29]). Aus der Sodalösung fällt beim Ansäuern mit 2-n-Schwefelsäure ein weißer Niederschlag aus. Er wird abgesaugt, getrocknet und im Hochvakuum (0,4 mm/220–270°) sublimiert. Der Sublimationsrückstand enthält keine Phenylzimtsäure. Das Sublimat ist reine Zimtsäure vom Schmp. 132°.

Bei einem zweiten Versuch mit gleichem Versuchsansatz wurde die Zimtsäure zunächst gelöst und darauf das Diphenyljodoniumjodid zugegeben. Unter Rühren wurde 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther versetzt, und die ätherische Lösung zur Abtrennung der sauren Bestandteile zweimal mit je 15 ccm 2-n-Ammoniaklösung der je 4,5 g NH_4Cl zur Vermeidung von Emulsionsbildung zugesetzt waren, ausgeschüttelt. Äther und Lösungsmittel wurden abdestilliert, und hierauf das Jodbenzol durch Destillation im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum (12 mm/120–130°) sublimiert. Ausbeute: 0,13 g Stilben vom Schmp. 113–117° (7,2 % d. Th.). Das Sublimat ist noch gelb gefärbt und wird aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Es kristallisiert in großen farblosen Blättchen vom Schmp. 124–125°, leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Eisessig.

---

[29]) *v. Walther* und *Wetzlich*, J. prakt. Chem. (2), *61*, 171 geben den Schmelzpunkt 124° an.

II. Versuche mit Di-p-tolyljodoniumjodid

Das Di-p-tolyljodoniumjodid wird nach den Angaben von *Peters*[30]) durch Schütteln von p-Jodosotoluol und p-Jodotoluol in äquimolekularen Mengen mit Silberoxyd und Wasser dargestellt. Das Jodid wird dann in der gewöhnlichen Weise isoliert und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, in dem es löslicher ist als Diphenyljodoniumjodid. Es kristallisiert in schwach gelb gefärbten glänzenden Nädelchen vom Zersetzungspunkt 147–149°.

0,49260 g Sbst.: 11,17 ccm 0,1 n $AgNO_3$
$C_{14}H_{14}J_2$ (435,96)
Ber.: 29,11 % ionog. Jod
Gef.: 28,78 %

1. Einwirkung von Di-p-tolyljodoniumjodid auf Fumarsäuredimethylester.

α-p-Tolyl-β-jodbernsteinsäure-dimethylester.

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CO_2CH_3 \\ | \\ J \cdot CH \cdot CO_2CH_3 \end{array}$$

4 g Di-p-tolyljodoniumjodid (0,0092 Mol) und 5 g Fumarsäuredimethylester (0,035 Mol) werden mit 15 ccm Hexahydrotoluol 2,5 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt in der bei dem mit Diphenyljodoniumjodid durchgeführten Versuch angegebenen Weise. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Das Destillat der Wasserdampfdestillation enthält 72,3 mg Jod. Ausbeute: 0,9 g Rohprodukt in Gestalt eines nach einiger Zeit kristallisierenden Öles. Durch Umkristallisieren aus Ameisensäure erhält man Tolyl-jodbernsteinsäure-dimethylester in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 114 bis 116°. Durch Erhitzen im Vakuum auf 80° werden die letzten Spuren an Fumarsäureester entfernt, wobei der Schmelzpunkt auf 115–116° steigt.

Weitere Versuche mit gleichem Ansatz wie oben wurden in einem Quarzglas durchgeführt, das dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt war. Dabei zeigte es sich, daß die Umsetzungen bedeutend beschleunigt wurden und die Ausbeuten sich etwas verbesserten. So war ein Versuch, der mit Hexahydrotoluol als Lösungsmittel durchgeführt wurde, bereits nach 15 Min. beendet. Ausbeute: 1,0 g. Mit Cyclohexan dauerte die Umsetzung 2,5 Stunden. Ausbeute: 1,3 g Rohprodukt.

---

[30]) *H. Peters,* J. chem. Soc. London, 1902, 1358.

0,17470 g Sbst.: 14,82 ccm 0,1 n NaOH, 4,84 ccm 0,1 n $AgNO_3$
$C_{13}H_{15}O_4J$ (362,04)
Ber. Äquivalentgewicht: 120,68, 35,05 % J.
Gef. 118,0, 35,16 % J

Überführung des p-Tolyljodbernsteinsäure-esters in p-Tolylfumarsäure.

Beim Erhitzen des Phenyl-jodbernsteinsäure-esters mit alkoholischer Kalilauge entsteht in fast quantitativer Ausbeute p-Tolylfumarsäure.

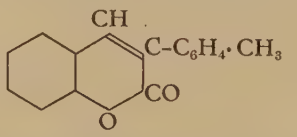
0,7 g des rohen Esters werden mit 8 ccm 2-n-methylalkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht. Nach Zugabe von Wasser wird der Alkohol abdestilliert und ausgeäthert, um etwa noch vorhandene nicht saure Produkte zu entfernen. Dann wird mit 10 ccm 2-n-HCl angesäuert und die ausfallende p-Tolylfumarsäure mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird der Äther abdestilliert. Die Ausbeute an p-Tolylfumarsäure beträgt 0,3 g. Die Säure wird mehrfach aus Tetrachloräthan umkristallisiert. Erhalten: 0,08 g vom Schmp. 221–223°.

0,02950 g Sbst.: 2,94 ccm 0,1 n NaOH.
Ber. Äquivalentgewicht: 103,0
Gef. 100,4

Die Säure ist identisch mit der von *F. Pawellek* am hiesigen Institut aus p-Tolyl-chlorbernsteinsäure-dimethylester durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge erhaltenen Säure.

2. Einwirkung von Di-p-tolyljodoniumjodid auf Cumarin.

3-p-Tolylcumarin.



4 g Di-p-tolyljodoniumjodid (0,0092 Mol), 5 g Cumarin (0,032 Mol) und 15 ccm Hexahydrotoluol werden 5 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches werden die flüchtigen Bestandteile: p-Jodtoluol, Hexahydrotoluol und freies Jod mit Wasserdampf abdestilliert. Rückstand: 4,6 g. Die Trennung des 3-Tolylcumarins vom nicht umgesetzten Cumarin erfolgt durch zweistündiges Kochen mit 20 ccm techn. Bisulfitlösung und 20 ccm Wasser, da nach Beobachtung des DRP. 614460 die in 3-Stellung substituierten Cumarine im Gegensatz zum Cumarin selbst in einer siedenden Natriumsulfit- bzw. Bisulfitlösung unlöslich sind. Ungelöst

blieben 0,23 g. Das Rohprodukt wird aus reinem Alkohol umkristallisiert. Es kristallisiert in gut ausgebildeten Nadeln vom Schmp. 159 bis 160°. Ausbeute: 0,1 g.

Einwirkung von Di-p-chlorphenyljodoniumjodid auf Fumarsäure-dimethylester und Cumarin.

Das aus p-Chlorjodosobenzol[31]) und p-Chlorjodobenzol durch Umsetzung mit Silberoxyd in schlechter Ausbeute entstehende Di-p-chlorphenyljodoniumjodid $[(ClC_6H_4)_2J]J$ bildet ein gelbes mikrokristallines Pulver vom Zersetzungspunkt 148°[32]).

0,50032 g Sbst.: 9,93 ccm 0,1 n $AgNO_3$
$C_{12}H_8Cl_2J_2$ (476,83)
Ber.: 26,61 % ionog. Jod
Gef.: 25,19 % ionog. Jod

1. 4 g Di-p-chlorphenyljodoniumjodid (0,0084 Mol) 5 g Fumarsäure-dimethylester (0,035 Mol) und 15 ccm Hexahydrotoluol werden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die Umsetzung ist bereits nach $^1/_2$ Stunde beendet. Es wird noch $^1/_2$ Stunde weiter erhitzt, und das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation läßt sich kein p-Chlorphenyl-jodbernsteinsäureester isolieren.

2. 2,6 g Di-p-chlorphenyljodoniumjodid (0,005 Mol) 3,3 g Cumarin (0,023 Mol) und 10 ccm Hexahydrotoluol werden 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird nach dem Erkalten abfiltriert, getrocknet, mit Äther übergossen und über Nacht stehengelassen.

Das 3-Chlorphenylcumarin ist nämlich in Äther schwer löslich und kann auf diese Weise isoliert werden[33]). Es konnte jedoch kein 3-Chlorphenylcumarin nachgewiesen werden.

Versuche mit Phenyl-p-chlorphenyljodoniumjodid- und chlorid.

47 g Jodosobenzol und 57 g p-Chlorjodobenzol werden mit Wasser angeteigt und hierauf 30 g Silbernitrat in 150 ccm Wasser hinzugefügt. Dann wird mit 130 ccm 2-n-NaOH alkalisch gemacht, und weitere 2,1 l Wasser zugegeben. Nach 20stündigem Schütteln ist der größte Teil umgesetzt. Das nicht umgesetzte Produkt wird abgesaugt und, und das Filtrat in zwei Teile geteilt. Ein Teil der Jodoniumbase wird durch Fällen mit gesättigter Kochsalzlösung in Phenyl-p-chlor-

---

[31]) Darstellung nach *Willgerodt*, Ber. dtsch. chem. Ges. *26*, 1947 (1893).

[32]) *Wilkinson*, Ber. dtsch. chem. Ges. *28*, 101 (1895), gibt den Zersetzungspunkt 163° an.

[33]) *H. Meerwein* und *Mitarbeiter*, J. prakt. Chem. *152*, 252 (1939).

phenyljodoniumchlorid übergeführt. Weißer kristalliner Niederschlag, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol weiße Nadeln vom Zersetzungspunkt 180–181° bildet. Ein anderer Teil der Jodoniumbase wird mit SO_2 gesättigt und so das Phenyl-p-chlorphenyljodoniumjodid erhalten. Es wird aus viel Alkohol unter Zusatz von schwefliger Säure umkristallisiert. Zsp.: 145–146°.

0,23420 g Sbst.: 5,30 ccm 0,1 n $AgNO_3$
$C_{12}H_9ClJ_2$ (442,38)
Ber.: 28,68% ionog. Jod
Gef.: 28,72% ionog. Jod

Thermischer Zerfall des Phenyl-p-chlorphenyljodoniumchlorids.

Phenyl-p-chlorphenyljodoniumchlorid wird durch Erhitzen auf 180° im Ölbad gespalten. Das entstehende Chlorbenzol wird im Vakuum bei 150° Badtemperatur abdestilliert und der verbleibende kristalline Rückstand auf Ton gestrichen. Man erhält reines p-Chlorjodbenzol vom Siedep. 226–227° und dem Schmp. 54–55°, das mit einem aus p-Chloranilin bereiteten Präparat keine Schmelzpunktsdepression gibt.

Einwirkung von Phenyl-p-chlorphenyljodoniumjodid auf Fumarsäuredimethylester.

4,2 g Phenyl-p-chlorphenyljodoniumjodid (0,0095 Mol), 5 g Fumarsäuredimethylester (0,035 Mol) und 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden unter Rühren 2,5 Stunden zum Sieden erhitzt. Badtemperatur 105–110°[34]). Bei der Wasserdampfdestillation gehen mit dem Tetrachlorkohlenstoff Fumarsäureester, p-Chlorjodbenzol, Jodbenzol und 125,3 mg freies Jod über. Zurück bleiben 0,9 g eines rotbraunen Öles, das nach einiger Zeit kristallisiert. — Da es nicht möglich war, aus diesem Rohprodukt reine einheitliche Substanz zu isolieren, wurde dasselbe durch zweistündiges Kochen mit 2-n-alkoholischer Kalilauge in die entsprechenden Fumarsäuren übergeführt. Die nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung ausfallenden Säuren wurden in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Der verbleibende Rückstand läßt sich aus Acetylentetrachlorid unter Zusatz von etwas Ligroin umkristallisieren. Hierbei erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 205–209° (korr.). Die nachfolgend angegebene Äquivalentgewichts- und Chlorbestimmung zeigen, daß ein Gemisch von etwa 70% p-Chlorphenylfumarsäure mit Fumarsäure vorliegt.

0,02770 g Sbst.: 3,19 ccm 0,1 n NaOH
0,03688 g Sbst.: 16,5 mg AgCl

[34]) Ein in Benzin vom Siedepunkt 120–122° durchgeführter Versuch war bereits nach 5 Min. langem Sieden beendet.

Ber. für p-Chlorphenylfumarsäure:
$C_{10}H_7O_4Cl$ (226,51)
Ber. Äquivalentgewicht: 113,2, 15,62% Cl.
Gef. 86,87, 11,06% Cl.

Umsetzungen von Diphenyljodoniumchlorid, Diphenyljodoniumbromid, Di-m-xylyljodoniumbromid, Diphenyljodoniumrhodanid sowie der Komplexsalze $[(C_6H_5)_2J]HgCl_3$ und $[(C_6H_5)_2J]_2HgJ_4$ mit Fumarsäuredimethylester.

Die oben angeführten Umsetzungen führten nicht zu einem positiven Ergebnis. Die Versuche sollen daher im folgenden nur ganz kurz beschrieben werden.

1. Diphenyljodoniumchlorid $[(C_6H_5)_2J]Cl$ wird am besten durch Zugabe überschüssiger Salzsäure zu der in der oben beschriebenen Weise gewonnenen Lösung von Diphenyljodoniumhydroxyd erhalten. Farblose Nadeln vom Zsp. 220°[35]).

Bei der Ausfällung des Chlorids mit gesättigter Kochsalzlösung erhält man stets ein durch Kochsalz verunreinigtes Präparat.

0,49092 g Sbst.: 14,95 ccm 0,1 n $AgNO_3$
$C_{12}H_{10}JCl$ (316,46)
Ber.: 11,2% ionog. Cl.
Gef.: 10,8% ionog. Cl.

Eine Umsetzung des Diphenyljodoniumchlorids mit Fumarsäuredimethylester in Benzin vom Kp. 120–122° trat nicht ein. Das Chlorid erwies sich bei dieser Temperatur als vollkommen beständig.

2. Diphenyljodoniumbromid $[(C_6H_5)_2J]Br$ wird nach *C. Hartmann* und *V. Meyer*[36]) durch Fällen von Jodoniumhydroxyd mit gesättigter Kaliumbromidlösung dargestellt. Es kristallisiert aus heißem Wasser in langen weißen Nadeln vom Zsp. 225°.

0,5000 g Sbst.: 13,73 ccm 0,1 n $AgNO_3$
$C_{12}H_{10}JBr$ (360,92)
Ber.: 22,14% ionog. Br
Gef.: 21,95% ionog. Br.

8 g Diphenyljodoniumbromid (0,022 Mol), 10 g Fumarsäuredimethylester (0,07 Mol) und 30 ccm Benzin vom Kp. 120–122° wurden unter Rühren 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Der bei der Wasserdampfdestillation verbleibende Rückstand erwies sich zum größten

---

[35]) *C. Hartmann* und *V. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 508 (1894), geben den Zsp. 230° an.

[36]) *C. Hartmann* und *V. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 508 (1894).

Teil als unveränderter Fumarsäureester. Ein nicht flüchtiger Rückstand von 0,06 g lieferte beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge keine Phenylfumarsäure.

3. Di-m-xylyljodoniumbromid $[((CH_3)_2C_6H_3)_2J]Br$ wird durch Fällen der in üblicher Weise gewonnenen Basenlösung mit Kaliumbromidlösung erhalten. Die aus heißem Wasser umkristallisierte Verbindung zeigt den Zsp. 153–157°[37]).

0,25200 g Sbst.: 5,85 ccm 0,1 n $AgNO_3$
$C_{16}H_{18}JBr$ (416,97)
Ber.: 19,16% ionog. Br
Gef.: 18,55% ionog. Br.

5 g Di-m-xylyljodoniumbromid, 12 g Fumarsäure-dimethylester nud 18 ccm Hexahydrotoluol wurden 1,25 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Bei der anschließenden Wasserdampfdestillation blieb kein nicht flüchtiger Rückstand zurück.

4. Diphenyljodoniumrhodanid entsteht durch Fällung von Diphenyljodoniumhydroxyd mit Ammoniumrhodanidlösung. Zsp. 131 bis 135°.

4 g Diphenyljodoniumrhodanid, 5 g Fumarsäure-dimethylester und 15 ccm Hexahydrotoluol wurden 3,5 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Bei der Wasserdampfdestillation ergaben sich keine nicht flüchtigen Produkte.

5. Diphenyljodonium-trichloromercuroat $[(C_6H_5)_2J]HgCl_3$ läßt sich auf folgende Weise darstellen: 2,5 g $HgCl_2$ werden in Äther gelöst und hierauf fein gepulvertes Diphenyljodoniumchlorid eingetragen. Darauf wird 5 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Das Quecksilberchloriddoppelsalz wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen zeigt es den Schmp. 172–174° in Übereinstimmung mit den Angaben von *C. Hartmann* und *V. Meyer*[38]).

0,29890 g Sbst.: 0,11792 g HgS
$(C_6H_5)_2JHgCl_3$ (588,0)
Ber.: 34,11% Hg
Gef.: 34,01% Hg.

Da in Benzinlösung vom Kp. 120–122° keine Veränderung des Diphenyljodonium-quecksilberjodids eintrat, wurden 3,2 g Diphenyljodonium-trichloromercuroat, 4,3 g Fumarsäure-dimethylester und

---

[37]) *C. Willgerodt* und *V. A. Howells*, Ber. dtsch. chem. Ges. *33*, 846 (1900) geben den Zsp. 170° an.

[38]) *C. Hartmann* und *V. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. *27*, 1594 (1894); *Willgerodt*, Ber. dtsch. chem. Ges. *31*, 916 (1898).

12 ccm Dekalin unter Rühren 15 Min. auf 138–140° erhitzt. Die Zersetzung des Quecksilberchloriddoppelsalzes war bereits nach 10 Min. eingetreten Bei der Wasserdampfdestillation wurden 0,3 g eines nicht flüchtigen rotbaunen Öles erhalten, das nicht zur Kristallisation zu bringen war.

6. Diphenyljodonium-tetrajodomercuroat $[(C_6H_5)_2J]_2HgJ_4$ entsteht durch Fällen von Diphenyljodoniumhydroxyd, das aus Diphenyljodoniumjodid und feuchtem Silberoxyd gewonnen wird, mit einem Überschuß von Neßlers Reagens. Es fällt sofort als schwachgelber Niederschlag aus, der nach dem Trocknen den Schmp. 164–166° zeigt[39]). Das Komplexsalz schmilzt klar und erstarrt beim Erkalten wieder.

0,22901 g Sbst.: 0,04160 g HgS

$C_{24}H_{20}J_6Hg$ (1270,33)

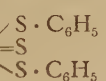
Ber.: 15.79 % Hg

Gef.: 15,66 % Hg.

4 g Diphenyljodonium-tetrajodomercuroat, 5 g Fumarsäure-dimethylester und 11 ccm Benzin vom Kp. 120–122° wurden 5 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Bei der Aufarbeitung wurden 2,3 g Diphenyljodonium-quecksilberjodid zurückgewonnen. Phenyl-jodbernsteinsäure-ester konnte nicht aufgefunden werden.

III. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Diphenyljodoniumjodid

Trithiokohlensäure-diphenylester.



Da eine Umsetzung des Diphenyljodoniumjodids mit Schwefelkohlenstoff durch Kochen bei Atmosphärendruck nicht eintrat, wurden 2 g Diphenyljodoniumjodid (0,005 Mol) mit 7,5 ccm Schwefelkohlenstoff (0,125 Mol) in ein Rohr eingeschmolzen und dieses in einem Ölbad bei einer Temp. von 94–98° geschüttelt. Bereits nach 1 Stunde war das Diphenyljodoniumjodid verschwunden, und an den Wänden des Rohres hatte sich eine schwarze Masse abgesetzt, Das Reaktionsgemisch wurde hierauf mit Wasserdampf destilliert, wobei Jodbenzol, Schwefelkohlenstoff und freies Jod übergingen. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation, der nach Diphenylsulfid roch,

[39]) *A. N. Nesmejanow*, Z. f. anorg. Chem. *178*, 300 (1929), gibt den Schmp. 171,5–172° an.

wurde ausgeäthert, wobei ein schwarzer teeartiger Rückstand zurückblieb. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, und der Äther abdestillliert. Hierbei blieben 0,4 g eines rotbraunen Öles zurück, die nach einiger Zeit teilweise kristallinisch erstarrten. Durch Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Äther wurden 0,05 g einer in dunkelgelben Nadeln kristallisierenden Substanz vom Schmp. 93–94,5°[40]) erhalten, die sich als Trithiokohlensäure-diphenylester erwiesen.

0,01533 g Sbst.: 0,03340 g CO_2, 0,00521 g H_2O
0,02190 g Sbst.: 0,05872 g $BaSO_4$
$C_{13}H_{10}S_3$ (262,25)
Ber.: 59,40% C, 3,83% H, 36,67% S
Gef.: 59,42% C, 3,80% H, 36,82% S.

Ein Versuch, Diphenylsulfid mit Schwefelkohlenstoff unter den gleichen Versuchsbedingungen umzusetzen, verlief negativ. Trotz 6stündigem Erhitzen auf 95–98° blieb das Diphenylsulfid unverändert.

Einwirkung von Diphenyljodoniumjodid auf Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Schwefelwasserstoff.

Diphenyldisulfid.
$C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5$.

4 g Diphenyljodoniumjodid (0,01 Mol) wurden mit 20 ccm Schwefelkohlenstoff (0,33 Mol), die bei Zimmertemperatur mit Schwefelwasserstoff gesättigt waren, im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 98–100° erhitzt. Die Aufarbeitung wurde in der oben angegebenen Weise durchgeführt und lieferte 0,83 g eines roten Öles, das stark nach Mercaptan roch. Das Öl wurde in Methanol aufgenommen. Beim Einengen der Lösung kristallisierten farblose Nadeln aus, deren Menge sich beim Stehen im Eisschrank noch vermehrte. Die Kristalle wurden abgesaugt und auf Ton getrocknet. Sie erwiesen sich durch ihren Schmp. 58–59,5° als Diphenyldisulfid. Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure entstand Thiophenol, das mit Bleiacetat- und Sublimatlösung die für diese Verbindung charakteristischen Fällungen gab.

---

[40]) *Rivier*, Bull. Soc. chim. France (4) *1*, 739 (1907), gibt den Schmelzpunkt 95,5–95,7° an.

IV. Einwirkung von Diphenyljodoniumchlorid auf Aceton

Mono-chloraceton.

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$.

10 g Diphenyljodoniumchlorid und 30 g Aceton wurden in einem Bombenrohr eingeschmolzen und einige Stunden unter Schütteln auf 120° erhitzt, eine Veränderung war nicht zu beobachten. Erst nach 24stündigem Erhitzen auf 130° war das Salz in Lösung gegangen. Das Aceton wurde mittels Kolonne abfraktioniert. Ein Versuch, den Rückstand zu fraktionieren, um etwa gebildetes Chloraceton auf diese Weise zu isolieren, mußte wegen der geringen Substanzmengen aufgegeben werden. Nach *Zincke*[41]) reagiert Chloraceton mit Fehlingscher Lösung nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl + 2Cu + 2NaOH = CH_3 \cdot CHOH \cdot COONa + Cu_2O + NaCl.$$

Der Rückstand wurde daher zur Prüfung auf etwa gebildetes Chloraceton mit Fehlingscher Lösung versetzt und kurze Zeit gekocht. Es fiel Cu_2O aus, das nach Zusatz von Äther abfiltriert wurde. Seine Menge war sehr gering.

V. Einwirkung von Diphenyljodoniumchlorid, -bromid, -jodid und Di-p-tolyljodoniumjodid auf metallisches Quecksilber in siedendem Propanol

1. Diphenyljodoniumchlorid.

Phenylquecksilberchlorid.

C_6H_5HgCl

Nach den Angaben von *R. B. Sandin, F. T. McClure* und *F. Irwin*[42]) wurden 3 g Diphenyljodoniumchlorid in 150 ccm norm. Propylalkohol eingetragen und das Lösungsmittel hierauf zum Sieden erhitzt. Nachdem das Jodoniumsalz vollkommen gelöst war, wurden 2 ccm Quecksilber zugesetzt, und die Lösung 5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das auf dem Boden der Flüssigkeit befindliche Quecksilber war zum Teil mit einer weißen Salzkruste bedeckt, die aus Kalomel bestand. Die Lösung wurde heiß filtriert, und aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten weiße, silberglänzende Blättchen von

[41]) *Zincke*, Ber. dtsch. chem. Ges. *13*, 2344 (1880).

[42]) *R. B. Sandin, F. T. McClure* und *F. Irwin*, J. Amer. chem. Soc. *61*, 2944 (1939).

Phenylquecksilberchlorid ab. Schmp. 258–259° (korr.)[43]). Ausbeute: 0,83 g. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert, was jedoch den Schmelzpunkt nicht mehr änderte. — Zwei weitere Versuche, die in derselben Weise durchgeführt wurden, zeigten dasselbe Ergebnis.

2. Diphenyljodoniumbromid.

Phenylquecksilberbromid.

C_6H_5HgBr.

3 g Diphenyljodoniumbromid wurden in 175 ccm norm. Propanol unter Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von 2 ccm Quecksilber wurde 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Reaktionslösung wurde heiß filtriert, und aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten das Phenylquecksilberbromid in weißen glänzenden Blättchen ab. Schmp. 272–273°[44]). Ausbeute: 1,0 g.

3. Diphenyljodoniumjodid.

Phenylquecksilberjodid.

C_6H_5HgJ.

3 g Diphenyljodoniumjodid wurden in 150 ccm norm. Propanol eingetragen und das Lösungsmittel zum Sieden erhitzt. Das Diphenyljodoniumjodid löste sich nur wenig in dem Propylalkohol. Nachdem 2 ccm Quecksilber zugesetzt waren, wurde weiter zum Sieden erhitzt. Nach 1 Stunde war alles klar gelöst. Es wurde hierauf noch 4,5 Stunden länger erhitzt. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisierten beim Erkalten weiße, silberglänzende Blättchen von Phenylquecksilberjodid aus. Schmp. 273–274° (korr.)[45]). Ausbeute: 0,11 g.

---

[43]) Die Verf. geben den Schmelzpunkt 250°, *Nesmejanow*, (Ber. dtsch. chem. Ges. *62*, 1013) 258° und *Slotta* und *Jacobi* (J. prakt. Chem. (2) *120*, 288, 1929) 271° (k. Th.) an.

[44]) *Slotta* und *Jacobi*, (J. prakt. Chem. (2) *120*, 287) geben den Schmelzpunkt 280° (k. Th.), *R. Otto* (J. prakt. Chem. (2) *1*, 186) den Schmelzpunkt 275–276° an.

[45]) *E. Dreher* und *R. Otto*, (Liebigs Ann. Chem. *154*, 109) geb. d. Schmp. 265–266°, *Slotta* und *Jacobi* (J. prakt. Chem. (2) *120*, 288, 1929) d. Schmp. 269° (k. Th.) an.

4. Di-p-tolyljodoniumjodid.

p-Tolyl-quecksilberjodid.

$CH_3 \cdot C_6H_4HgJ$.

3 g Di-p-tolyljodoniumjodid wurden in 150 ccm norm. Propanol eingetragen und das Lösungsmittel zum Sieden erhitzt. Das Jodoniumsalz löste sich nicht vollständig. Bei Zugabe von 2 ccm Quecksilber verschwand der Rückstand und es entstand eine klare Lösung. Unter starkem Rühren wurde 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wurde heiß vom überschüssigen Quecksilber abfiltriert. Beim Erkalten kristallisierte aus dem Filtrat das p-Tolyl-quecksilber-jodid in weißen, glänzenden Blättchen aus. Schmp. 220–221,5°[46]). Ausbeute: 0,51 g.

---

[46]) *E. Dreher* und *R. Otto*, (Liebigs Ann. Chem. *154*, 173) geben den Schmp. 220° an.

Lebenslauf

Am 26. November 1914 wurde ich, *Werner Scherff,* zu Evingsen (Westf.) als Sohn des Fabrikbesitzers Julius Scherff und seiner Ehefrau Helene, geb. Richard, geboren. Ich bin gottgläubig, habe die deutsche Staatsangehörigkeit und bin rein arischer Abstammung. Nach dreijährigem Besuch der Volksschule zu Evingsen trat ich Ostern 1924 in die Sexta des Städt. Realgymnasiums zu Altena (Westf.) ein. Dort legte ich Ostern 1934 die Reifeprüfung ab und erhielt die Hochschulreife. Nach Ableistung meiner Arbeitsdienstzeit widmete ich mich vom Winter-Semester 1934/35 an dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität zu Marburg (Lahn). Hier legte ich am 18. Januar 1937 das I. Verbandsexamen ab. Im Winter-Semester 1937/38 studierte ich an der Universität Wien. Vom Sommer-Semester 1938 ab studierte ich wieder an der Philipps-Universität zu Marburg und legte am 10. November 1938 das II. Verbandsexamen ab (Verbandszeugnis Nr. 21 830). Vom November 1938 bis März 1940 war ich mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigt. Im I. Trimester 1939 war ich Hilfsassistent am Chemischen Institut der Universität Marburg. Seit dem 1. Januar 1940 bin ich mit der Verwaltung einer planmäßigen Assistentenstelle am Chemischen Institut der Universität Marburg beauftragt. Am 5. Juni 1940 bestand ich die mündliche Doktorprüfung.

Meine akademischen Lehrer in Marburg waren: Baars, Bersin, Criegee, Grüneisen, Hesse, Mahr, Meerwein, Reiff, Strecker, Thiel, Weigel. Meine akademischen Lehrer in Wien waren: Brunner, Mark, Schmid, Wessely. Ihnen allen sage ich meinen herzlichen Dank. Insbesondere meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *H. Meerwein,* unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für seine stete Hilfsbereitschaft und Anteilnahme zu großem Dank verpflichtet.